



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>B01D 71/10, C08B 15/00</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 95/32793</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. December 1995 (07.12.95)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02009</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Mai 1995 (26.05.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 44 18 832.3 30. Mai 1994 (30.05.94) DE P 44 18 831.5 30. Mai 1994 (30.05.94) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SARTORIUS AG [DE/DE]; Weender Landstrasse 94-108, D-37075 Göttingen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEER, Hans [DE/DE]; Hünstollenstrasse 15a, D-37136 Bösinghausen (DE). DEMMER, Wolfgang [DE/DE]; Obere Lindenbreite 11, D-37077 Göttingen (DE). HÖRL, Hans-Heinrich [DE/DE]; Breslauer Strasse 5, D-37120 Bovenden (DE). MELZNER, Dieter [DE/DE]; Kreuzberggring 87, D-37075 Göttingen (DE). NUSSBAUMER, Dietmar [AT/DE]; Im Tale 1, D-37079 Göttingen (DE). SCHMIDT, Hans-Weddo [DE/DE]; Alte Uslarer Strasse 26d, D-37181 Hardegsen (DE). WÜNN, Eberhard [DE/DE]; Obere Wiesen 6, D-37077 Roringen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: HYDROPHILIC POROUS MEMBRANES MADE OF CROSS-LINKED CELLULOSE HYDRATE, METHOD OF PRODUCING THEM AND THEIR USE</p> <p>(54) Bezeichnung: HYDROPHILE, PORÖSE MEMBRANEN AUS VERNETZTEM CELLULOSEHYDRAT, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns hydrophilic porous membranes made of cross-linked cellulose hydrate, an inexpensive and non-polluting method of producing them and their use. The invention calls for porous membranes made of cellulose hydrate to be modified by cross-linking with diepoxides in such a way that their hydrophilic nature, high throughput and low protein adsorption remain unaffected by the modification and the modified membranes have an elevated resistance to alkalis, acids and cellulases and do not release pseudopyrogens. This is achieved by using diepoxides which have a solubility in water of at least 0.2 mol/l and which are preferably completely miscible with water. The membranes proposed have high performance and a long lifetime when used in separation processes in the food and drinks industry, in pollution control, in the chemical and pharmaceutical industries and in medicine. They are particularly suitable for use in the filtration of aqueous solutions of biological and biotechnological origin and, in the case of ultrafiltration membranes, for the filtration of oil/water mixtures.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft hydrophile, poröse Membranen aus vernetztem Cellulosehydrat, ein kostengünstiges und umweltfreundliches Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Erfindungsgemäß wurden poröse Membranen aus Cellulosehydrat durch Vernetzung mit Diepoxiden so modifiziert, daß ihre Hydrophilie, ihre hohe Flußleistung und die geringe Proteinadsorption nach der Modifizierung erhalten blieb und die modifizierten Membranen eine erhöhte Beständigkeit gegen Laugen, Säuren und Cellulasen aufwiesen sowie keine Pseudopyrogene abgaben. Das wurde erreicht, in dem Diepoxide verwendet wurden, die über eine Wasserlöslichkeit von mindestens 0.2 mol/l verfügen und vorzugsweise mit Wasser vollständig mischbar sind. Die erfindungsgemäßen Membranen besitzen eine hohe Leistungsfähigkeit und Lebensdauer bei Trennprozessen in Bereichen der Getränke- und Lebensmittelindustrie, des Umweltschutzes, der chemischen und pharmazeutischen Industrie und der Medizintechnik. Sie sind besonders zur Filtration wäßriger Medien biologischen und biotechnologischen Ursprungs sowie im Falle von Ultrafiltrationsmembranen zur Filtration von Öl/Wasser-Gemischen geeignet.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

5

**Hydrophile, poröse Membranen aus vernetztem Cellulosehydrat, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.**

10

Die Erfindung betrifft hydrophile, poröse Membranen aus vernetztem Cellulosehydrat, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung der Membranen zur Filtration wässriger Medien.

- 15 Die erfindungsgemäßen porösen Membranen zeichnen sich gegenüber Membranen des Standes der Technik durch eine hohe Leistungsfähigkeit und Lebensdauer bei Trennprozessen in Bereichen der Getränke- und Lebensmittelindustrie, des Umweltschutzes, der chemischen und pharmazeutischen Industrie und der Medizintechnik aus. Sie sind gegen Laugen, Säuren und Cellulasen beständig.
- 20 Das Verfahren zur Herstellung der Membranen ist kostengünstig und umweltfreundlich.

- Zu den porösen Membranen rechnet man Revers-Osmose-, Ultra- und Mikrofiltrationsmembranen, bei denen der Filtrationsprozeß durch eine hydrostatische Druckdifferenz als treibende Kraft erfolgt. Ultrafiltrationsmembranen sind durch
- 25 Porengrößen charakterisiert, die sie zur Rückhaltung von Makromolekülen, etwa im Molmassenbereich zwischen 500 und 1 000 000 Daltons befähigen, während Mikrofiltrationsmembranen wirksame Porengrößen im Bereich zwischen etwa 0,01 und 10 µm aufweisen. Revers-Osmosemembranen sind durch Porengrößen charakterisiert, die die Rückhaltung auch von Molekülen und Ionen unterhalb einer Größe von etwa
- 30 500 Daltons bewirken. Revers-Osmosemembranen sind nicht Gegenstand der Erfindung.

- Cellulosehydratmembranen sind bekannt und weisen eine einzigartige Kombination vorteilhafter Eigenschaften auf, wie Hydrophilie, die sich in ihrer Wasserbenetzbarkeit
- 35 ohne Verwendung von Tensiden ausdrückt, geringe Proteinadsorption, hohe thermische Beständigkeit, Beständigkeit gegenüber den meisten organischen Lösungsmitteln und eine hohe Flexibilität.

Der breiten Anwendung von Cellulosehydratmembranen stehen jedoch in vielen Bereichen, vorwiegend bei der Filtration wäßriger Systeme, entscheidende anwendungstechnische Nachteile entgegen, nämlich die Unbeständigkeit gegen starke Laugen, starke Säuren und Cellulasen sowie die Freisetzung sogenannter

5 "Pseudopyrogene".

Der Angriff von Alkalien auf Cellulosehydratmembranen ist in erster Linie durch Schrumpfs- und Quellungsvorgänge bis hin zur Auflösung der Membranen gekennzeichnet, wobei hohe Temperaturen chemischen Abbau und

10 Schrumpfungsvorgänge begünstigen, niedrige Temperaturen, insbesondere in Verbindung mit hohen Alkalikonzentrationen, Quellung und Auflösung. Die Alkaliempfindlichkeit von Cellulosehydratmembranen ist besonders dann ein entscheidender Nachteil, wenn für die Reinigung der Membranen zur Wiederherstellung ihrer vollen Leistungsfähigkeit nach Gebrauch stark alkalische

15 Reinigungsmedien erforderlich sind.

Der Angriff von Säuren an Cellulosehydratmembranen führt zu einem Abbau der Cellulose bis hin zur Glucose. In der Praxis kann eine Säureschädigung in erster Linie bei der Verwendung stark saurer Reinigungsmedien auftreten. Bei hohen Temperaturen

20 führen auch schwache organische Säuren zur Zerstörung von Cellulosehydratmembranen. Wenn beispielsweise nach der Filtration von Wein, der organische Säuren enthält, ohne ausreichende Spülung eine Dampfsterilisation durchgeführt wird, kann die Cellulosehydratmembran infolge der restlichen organischen Säuren einen Festigkeitsverlust bis hin zur Zerstörung erleiden.

25 Der Abbau durch Cellulasen kann bei einem Keimbefall der Membranen, wie er bei Stillstandszeiten im nichtsterilisierten Zustand auftritt, ebenfalls zu einer völligen Zerstörung von Cellulosehydratmembranen führen.

Die Abgabe von Pseudopyrogenen, also von Substanzen, die zwar physiologisch keine

30 pyrogene (fiebererzeugende) Wirkung haben, jedoch mit manchen am Markt befindlichen Limulus-Lysaten (z.B. Pyrogel, Concept) zu falsch positiven Testergebnissen führen, steht der Anwendung von Cellulosehydratmembranen bei der Filtration von pharmazeutischen Produkten entgegen. Besonders störend ist dabei, daß sich die Pseudopyrogene, bei denen es sich vermutlich um Celluloseabbauprodukte

35 handelt, zwar mit Wasser ausspülen lassen, nach jeder Hitzesterilisation (Autoklavierung oder Bedampfung) aber von neuem auftreten.

Aus der Textilindustrie ist seit langem bekannt, daß man durch eine Vernetzung der Cellulose Eigenschaftsverbesserungen erreichen kann. Die Vernetzung von Cellulose (native Cellulose/Cellulosehydrat/Regeneratcellulose) durch Reaktion eines Vernetzungsmittels mit den Hydroxylgruppen der Glucoseeinheiten wurde insbesondere an Baumwolle und Regeneratfasern intensiv erforscht (Kirk-Othmer's Encyclopädia of Chemical Technology, Vol. 22, 3. Auflage, Wiley N.Y. 1983, Seiten 770-790). Versuche zur Übertragung dieser Techniken auf die Membranherstellung haben bisher nicht zu allseits befriedigenden Ergebnissen geführt.

- 10 So erhält man zwar nach der EP-A2 0 145 127 aus Cellulosehydrat-Ultrafiltrationsmembranen vernetzte Ultrafiltrationsmembranen, jedoch weisen die vernetzten Membranen gegenüber den Ausgangsmembranen einen erheblichen Rückgang ihrer Hydrophilie auf. Sie eignen sich für die Abtrennung organischer Flüssigkeiten aus nichtwässrigen Lösungen und haben gegenüber organischen
- 15 Flüssigkeiten eine verbesserte Rückhaltefähigkeit. Als Vernetzungsmittel werden bifunktionelle Verbindungen aus den Gruppen Bis(2-hydroxyethyl)sulfon, Dimethyldichlorsilan, Epichlorhydrin, Formaldehyd, Dimethylolharnstoff, Dimethylolethylenharnstoff und Diisocyanate genannt. Die Vernetzung wird durchgeführt, indem die Membran aus Cellulosehydrat mit einer 5-30 %igen Lösung
- 20 des Vernetzungsmittels bei 20-110° C über einen Zeitraum von ungefähr 30-300 Minuten in Kontakt gebracht wird.

- Nachteilig ist die erhebliche Verminderung der Hydrophilie der vernetzten Cellulosehydratmembranen, wodurch ihr Anwendungsbereich für Trennaufgaben in wässrigen Medien eingeschränkt ist. Außerdem geht mit zunehmender Vernetzung die Durchflußleistung der Membranen deutlich zurück, teilweise auf ein Fünftel der Durchflußleistung bezogen auf die unvernetzte Cellulosehydratmembran.
- 25 Die Vernetzung mit Epoxiden (Epichlorhydrin) erfordert wegen der geringen Wasserlöslichkeit die Anwendung organischer Lösungsmittel, wodurch das Verfahren außerdem kostenintensiv ist.
- 30

- Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, poröse Membranen aus Cellulosehydrat so zu modifizieren, daß ihre Hydrophilie, ihre hohe Flußleistung und die geringe Proteinadsorption nach der Modifizierung erhalten bleiben und die
- 35 modifizierten Membranen eine erhöhte Beständigkeit gegen Laugen, Säuren und Cellulasen aufweisen und möglichst keine Pseudopyrogene abgeben sowie ein kostengünstiges, umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung solcher Membranen

und Verwendungen der Membranen aufzufinden, bei denen ihre vorteilhaften Eigenschaften wirksam werden.

- Die Aufgabe wird durch poröse Membranen aus vernetztem Cellulosehydrat gelöst, die mit einem Diepoxid vernetzt sind, wobei das Diepoxid über eine Wasserlöslichkeit von mindestens 0.2 mol/l verfügen muß und vorzugsweise mit Wasser vollständig mischbar ist, sowie durch ein Verfahren, das gekennzeichnet ist durch die Auswahl von Diepoxiden der vorstehend genannten Wasserlöslichkeit. Die Membranen können für alle Ultra- und Mikrofiltrationsaufgaben, bei denen sowohl eine niedrige Proteinadsorption als auch eine hohe chemische Beständigkeit der Membran erforderlich ist, verwendet werden.

Ein für die Ausführung der Erfindung bevorzugtes wasserlösliches Diepoxid ist beispielsweise 5-Ethyl-1,3-Diglycidyl-5-Methylhydantoin.

- Ein geeigneter Schnelltest zur Beurteilung der Alkalistabilität von Cellulosehydratmembranen besteht darin, daß nach einer einstündigen Behandlung mit 10 %iger Natronlauge bei 7°C der Massenverlust, die Quellung (Flächenzunahme) und die Abnahme der Durchflußleistung für Wasser bestimmt werden. Im unvernetzten Zustand ist Cellulosehydrat unter diesen Bedingungen praktisch vollständig löslich.

- Als Maß für den Vernetzungsgrad (VG) wird der mittlere Substitutionsgrad der Anhydroglucose-Einheiten der Cellulose durch Reaktion mit dem Diepoxid gewählt, der unter der vereinfachenden Annahme, daß jede der beiden Epoxidgruppen mit der Cellulose reagiert (prinzipiell ist auch eine Einfachreaktion möglich), aus der Massenzunahme bei der Vernetzung bestimmt werden kann. Der theoretisch maximal mögliche Wert von VG liegt aufgrund der drei Hydroxylgruppen der Anhydroglucose bei 3. Aus der Molmasse der Anhydroglucose von 162 Dalton, der Molmasse des Diepoxids  $M_v$  in Dalton und der Massenzunahme  $dM$  in % der Ausgangsmasse ergibt sich für den Vernetzungsgrad folgende Beziehung:

$$VG = 3.24 \cdot dM / M_v$$

- Es wurde gefunden, daß die Beständigkeit gegen Laugen, Säuren und Cellulasen mit dem Grad der Vernetzung der Cellulosehydratmembranen zunimmt, wobei bei einem Vernetzungsgrad von 0.05 - 0.4 die erfindungsgemäßen vernetzten Cellulosehydratmembranen bei dem obigen Schnelltest mit kalter Natronlauge einen

- Massenverlust von weniger als 10 % erleiden, die Flächenzunahme durch Quellung weniger als 50 % des Ausgangswerts beträgt und die Durchflußleistung für Wasser mindestens 50 % des Ausgangswertes beträgt. Außerdem wurde festgestellt, daß die Membranen eine derartige Stabilität gegen alkalische Reinigungsmittel unter
- 5 Praxisbedingungen aufweisen, die den Anforderungen genügt.

- Selbstverständlich beziehen sich im Falle von verstärkten Membranen die angegebenen Werte für die Massenzu- und abnahmen auf den reinen Cellulosehydratanteil der verstärkten Membranen und außerdem kann die Flächenzunahme durch Quellung nur
- 10 bei unverstärkten Membranen als Kriterium herangezogen werden.

- Bei einer 15 minütigen Behandlung mit kochender, 1 normaler Schwefelsäure zerfallen unvernetzte Cellulosehydratmembranen vollständig, während die erfindungsgemäßen Membranen dabei einen Massenverlust von weniger als 5 % erleiden. Als Schnelltest
- 15 für die Säurebeständigkeit von Cellulosehydratmembranen kommt dieses Kriterium jedoch nicht in Frage, weil zu wenig vernetzte Membranen trotz geringen Massenverlustes stark in ihrer mechanischen Festigkeit geschädigt sein können. Es hat sich jedoch gezeigt, daß der Schnelltest auf Alkalibeständigkeit auch mit der mechanischen Festigkeit nach Säureeinwirkung korreliert.

- 20 Die Beständigkeit gegen enzymatischen Angriff ist schon bei Vernetzungsgraden unterhalb von 0.05 gegeben, sodaß die erfindungsgemäßen Membranen in jedem Fall beständig gegen Cellulasen sind.

- 25 Ein besonders günstiger Bereich für den Vernetzungsgrad liegt zwischen 0.12 und 0.25, wobei sich für den Massenverlust nach dem Schnelltest mit kalter Natronlauge Werte von unter 5 %, für die Quellung von unter 15 % und für die Wasser-Durchflußleistung von mindestens 80 % des Ausgangswerts ergeben. Außerdem ist praktisch keine Abgabe von Pseudopyrogenen mehr zu beobachten.

- 30 Bei höheren Vernetzungsgraden als 0.4 nimmt die Flexibilität der vernetzten Membranen deutlich ab, so daß ihre Verarbeitung schwierig und dadurch kostengünstig wird. Diese Verminderung der Flexibilität äußert sich in einer Knickbruchempfindlichkeit im trockenen, im Extremfall auch im nassen Zustand.

- 35 Innerhalb des angegebenen Bereichs für die Massenzunahme tritt bei Mikrofiltrationsmembranen eine Zunahme des Durchflusses für Wasser von bis zu 20 % auf. Bei Ultrafiltrationsmembranen kann eine Durchflußverminderung von bis zu 50

% eintreten, die jedoch von einer entsprechenden Steigerung des Rückhaltevermögens für Proteine begleitet ist. Dem wird dadurch Rechnung getragen, daß zur Herstellung einer vernetzten Cellulosehydrat-Ultrafiltrationsmembran einer bestimmten Trenngrenze von einer entsprechend groberporigen unvernetzten Membran  
5 ausgegangen wird.

Versucht man bei Membranen des Standes der Technik, durch einen geringeren Vernetzungsgrad den Rückgang der Hydrophilie zu verhindern, erweist sich die Membran als nicht beständig gegen starke Laugen und Säuren, während die  
10 Beständigkeit gegen Cellulasen, wie erwähnt, auch bei niedrigen Vernetzungsgraden erreicht wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei Verwendung wasserlöslicher Diepoxide als Vernetzungsmittel selbst hohe Vernetzungsgrade, also auch solche von über 0.4, von  
15 keiner Beeinträchtigung der Hydrophilie begleitet sind. Zur Beurteilung wurde die Zeit bestimmt, die ein auf die Membran aufgeträufelter Wassertropfen benötigt, bis er von der Membran aufgesogen wird. Zwischen der Ausgangsmembran aus Cellulosehydrat und der erfindungsgemäßen Membran aus vernetztem Cellulosehydrat wurde praktisch kein Unterschied festgestellt. Es wurde gefunden, daß die Hydrophilie erhalten bleibt,  
20 wenn das Vernetzungsmittel ausreichend wasserlöslich ist. Das gleiche gilt für das geringe Adsorptionsvermögen für Proteine, das bei den vernetzten erfindungsgemäßen Membranen gegenüber den unvernetzten Ausgangsmembranen nicht erhöht wird.

Ohne durch diesen Erklärungsversuch die Erfindung in irgendeiner Weise  
25 einzuschränken, wird angenommen, daß diese besonders vorteilhaften Auswirkungen eines wasserlöslichen Vernetzers, nämlich die Beibehaltung sowohl der hohen Hydrophilie als auch der niedrigen Proteinadsorption, durch die Hydrophilie des Vernetzers selbst bewirkt werden, deren weitere Folge seine Wasserlöslichkeit ist. Dementsprechend werden vollständig wassermischbare Vernetzer besonders bevorzugt.  
30

Das Verfahren zur Durchführung der Vernetzung kann bei Mikrofiltrationsmembranen entweder in einem Trocken- oder in einem Naßprozeß ausgeführt werden, bei Ultrafiltrationsmembranen nur nach dem Naßprozeß und ist gekennzeichnet durch die Anwendung einer wäßrigen Vernetzungsflotte, die eine 0.2 bis 2 molare, vorzugsweise  
35 0.28 bis 0.80 molare Lösung des Diepoxids als Vernetzer darstellt und 0.05 bis 0.3 Äquivalente/Liter, vorzugsweise 0.1 bis 0.2, einer starken Lauge, vorzugsweise Natronlauge als Katalysator enthält. Nach der Vernetzung wird die Membranbahn mit



- Wasser gespült, wobei vorzugsweise das erste Spülbad leicht sauer ist und beispielsweise aus 5 %iger Essigsäure besteht. Ultrafiltrationsmembranen werden vor der Trocknung in üblicher Weise mit Glycerin imprägniert, um die volle Durchflußleistung zu erhalten, beispielsweise mit einer 40 %igen wäßrigen Lösung.
- 5 Eine Glycerinimprägnierung kann auch bei Mikrofiltrationsmembranen erfolgen, ist aber in diesem Fall nicht für die Erhaltung der Durchflußleistung erforderlich.

- Bei dem Naßprozeß enthält die Vernetzungsflotte vorzugsweise außerdem ein anorganisches Salz, beispielsweise Natriumsulfat, bis zu maximal der Konzentration, die zu einer Trübung der Vernetzungsflotte infolge Aussalzung des Diepoxids führt. Er ist gekennzeichnet durch eine Reaktionstemperatur zwischen 0 und 50°C, wobei Raumtemperatur bevorzugt wird, und eine Reaktionszeit bei Raumtemperatur von 5 bis 96, vorzugsweise 48 bis 72 Stunden. Die Einwirkung der Vernetzungsflotte auf die Membranbahn kann in einem Bad der Vernetzungsflotte (Badverfahren) oder
- 15 vorzugsweise durch Imprägnierung der Membranbahn mit der Vernetzungsflotte und anschließende Lagerung der imprägnierten Bahn bei Reaktionstemperatur erfolgen (Imprägnierverfahren). Bei der Lagerung der imprägnierten Rollen werden Maßnahmen zur Vermeidung des Eintrocknens getroffen, beispielsweise durch Einschlagen in eine Kunststofffolie. Durch eine Lagerung unter langsamer Rotation kann einer
- 20 ungleichmäßigen Verteilung der Vernetzungsflotte innerhalb der Rolle infolge der Schwerkraft begegnet werden.

- Im Unterschied zu Mikrofiltrationsmembranen können Ultrafiltrationsmembranen nicht im trockenen, sondern nur im wasserfeuchten Zustand mit der Vernetzungsflotte
- 25 imprägniert werden, weil sie andernfalls irreversibel geschädigt würden. Die Imprägnierung einer Membranbahn erfolgt in diesem Fall in mehreren Passagen unter Nachdosierung des Diepoxids, der Lauge und gegebenenfalls des Neutralsalzes, bis die Konzentration der Vernetzungsflotte konstant bleibt, was zweckmäßigerweise durch Dichtemessung kontrolliert wird.

- 30 Die Lauge katalysiert bei dem Naßprozeß nicht nur die Reaktion des Diepoxids mit der Cellulose, sondern unter Inaktivierung auch die mit Wasser. Für die Reaktionsausbeute bezogen auf eingesetztes Diepoxid, die aus wirtschaftlichen Gründen möglichst hoch sein soll, ist in erster Linie die Laugenkonzentration, sowie das Verhältnis von
- 35 Flottenvolumen zur Membranfläche von Bedeutung, während die Reaktionszeit vorzugsweise so gewählt wird, daß am Ende praktisch das gesamte Diepoxid verbraucht ist. Dieses ist auch in Hinblick auf den Umweltschutz wirtschaftlich, weil sich dann

- beim Spülvorgang eine Nachbehandlung des Abwassers zur Vernichtung wassergefährdenden Restepoxids erübrigt. Das Imprägnierverfahren wird deshalb bevorzugt, weil es nicht nur in der Durchführung einfach ist, sondern auch das Verhältnis von Flottenvolumen zu Membranfläche mit etwa 200 bis 250 ml/m<sup>2</sup> besonders günstig ist.

- Der Zusatz eines Neutralsalzes zur Vernetzungsflotte steigert die Reaktionsausbeute deutlich, d.h. in Gegenwart des Neutralsalzes kann der gleiche Vernetzungsgrad schon bei einer niedrigeren Konzentration des Vernetzers erreicht werden, als ohne, wodurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erhöht wird. Nach welchem Mechanismus diese Ausbeuteerhöhung erfolgt, d.h. ob in Gegenwart des Neutralsalzes die Reaktion mit Wasser verzögert oder die mit Cellulose beschleunigt wird, ist dabei ungeklärt.

- Die Wasserlöslichkeit des Vernetzers ist auch verfahrenstechnisch von entscheidender Bedeutung, weil andernfalls die Vernetzung nicht im homogenen, wäßrigen Medium oder nicht in einem einzigen Schritt ausgeführt werden könnte. Dieses erklärt sich daraus, daß zur Erreichung des erforderlichen Vernetzungsgrades von mindestens 0.05 während der Vernetzung die angegebene Mindestkonzentration an Diepoxid von 0.2 M erforderlich ist. Beim Naßprozeß führt eine Verlängerung der Reaktionszeit über das angegebene Maß hinaus oder eine Erhöhung der Alkalikonzentration wegen der erwähnten Nebenreaktion mit Wasser zu keiner Erhöhung des Vernetzungsgrades. Eine Weiterführung der Reaktion wäre nach dieser Zeit also nur durch Erneuerung der Vernetzungsflotte möglich.

- Wird hingegen, wie nach dem Stand der Technik, ein nur wenig wasserlöslicher Vernetzer, wie beispielsweise Epichlorhydrin, benutzt, kann in einem wäßrigen Medium ein hoher Vernetzungsgrad nur in einem zweiphasigen System erreicht werden, wobei der verbrauchte oder inaktivierte Vernetzer aus der organischen Phase nachgeliefert wird. Derartige zweiphasige Systeme sind jedoch technisch schwer zu handhaben und insbesondere beim bevorzugten Imprägnierverfahren ist es praktisch nicht möglich, eine über die Membranbahn gleichmäßige Vernetzung zu erreichen.

- Beim Trockenprozeß wird die Membran mit der Vernetzungsflotte imprägniert und mit oder ohne Zwischentrocknung 30 Sekunden bis 10 Minuten auf eine Temperatur zwischen 80 und 150°C, vorzugsweise zwischen 100 und 120°C erhitzt. Der Trockenprozeß ermöglicht wegen der kurzen Reaktionszeiten eine kontinuierliche Vernetzung von Mikrofiltrationsmembranen.

- Die erfindungsgemäßen Membranen aus vernetztem Cellulosehydrat können als Flach-, Hohlfaser- und Rohrmembran hergestellt werden und in entsprechenden Modulen eingebaut werden. Erfindungsgemäße Flachmembranen eignen sich zur Plissierung.
- 5 Die erfindungsgemäßen Membranen können verstärkt oder unverstärkt hergestellt werden, wobei sowohl Vliese als auch Gewebe als Verstärkungsmaterial verwendet werden können. Bei den verstärkten Membranen bezieht sich die Massenzunahme durch Vernetzung nicht auf das Verstärkungsmaterial, sofern dieses nicht seinerseits aus Cellulose besteht. Bei Verwendung von Verstärkungsmaterialien auf Cellulosebasis
- 10 werden diese bei der Behandlung mitvernetzt.

- Der Anwendungsbereich der erfindungsgemäßen Membranen erstreckt sich auf alle Ultra- und Mikrofiltrationsaufgaben, bei denen sowohl eine niedrige Proteinadsorption als auch eine hohe chemische Beständigkeit der Membranen sowie eine geringe Abgabe
- 15 von Pseudopyrogenen erforderlich ist.

- Das ist beispielsweise für die Filtration wässriger Medien biologischen und biotechnologischen Ursprungs der Fall. Biotechnologisch hergestellte wässrige Medien und Getränke enthalten zahlreiche Stoffe, die die Membranen während oder nach dem Filtrationsprozeß mechanisch und chemisch angreifen oder durch Ablagerung auf der
- 20 Oberfläche zu einer unerwünschten Abnahme der Filtrationsleistung führen können. So stellt beispielsweise Maische, die durch Filtration in klare Bierwürze und unlösliche Stoffe zu trennen ist, ein Gemisch von Hülsen, unlöslichen und löslichen Proteinen, Fetten, Polyphenolen, anderen unlöslichen Komponenten aus Rohstoffen, Wasser und löslichen Extrakten, die aus Stärke gewonnen werden, dar. Diese Stoffe greifen
- 25 Membranen aus polymeren Werkstoffen an oder neigen zur Deckschichtbildung durch Adsorption von Inhaltsstoffen an der Membran, die üblicherweise zur raschen Abnahme der Filtrationsleistung führt.

- Bei der Bierherstellung müssen die verwendeten Membranen die anfallenden Trübstoffe und Hefen und die für das Bier schädlichen Mikroorganismen entfernen,
- 30 gleichzeitig aber dürfen sie die Geruchs- Geschmacks- und Fremdstoffneutralität des Bieres nicht beeinträchtigen, was z.B. durch eine teilweise verblockte Membran leicht erfolgen kann.

- Mikroorganismen und insbesondere Enzyme, die in unterschiedlichster Form in biotechnologisch hergestellten Medien und Getränken vorkommen, dürfen die
- 35 verwendeten Membranmaterialien nicht angreifen. Verwendet man Membranen aus Cellulosehydrat, so kann ein Keimbefall der Membranen durch freigesetzte Cellulasen,

wie er bei Stillstandszeiten im nichtsterilisierten Zustand durchaus auftritt, zu einer völligen Zerstörung von Membranen aus Cellulosehydrat führen.

- Wein enthält den Filtrationsprozeß erschwerende Polyphenole, aber vor allem auch organische Säuren. Wenn beispielsweise nach der Filtration von Wein ohne  
5 ausreichende Spülung eine Dampfsterilisation durchgeführt wird, kann die Cellulosehydratmembran infolge der restlichen organischen Säuren einen Festigkeitsverlust bis hin zur Zerstörung erleiden.

- Es wurde nun gefunden, daß die vernetzten Cellulosehydratmembranen mit einer  
10 Porengröße im Bereich von 0.01 µm bis 10 µm, bevorzugt von 0.1 µm bis 0.8 µm für die Filtration biologischer und biotechnologisch hergestellter flüssiger Medien und Getränke, insbesondere für die Maische-, Bier- und Weinfiltration besonders gut geeignet sind und die Realisierung von Filtrationsverfahren hoher Wirtschaftlichkeit gestatten, denn es erwies sich, daß die erfindungsgemäßen Membranen eine hohe  
15 Flußleistung für derartige Medien zeigten, durch ihre geringe Neigung zur Adsorption eine geringe Neigung zur Verblockung bei Anwesenheit von Polyphenolen, Eiweißen und Fetten hatten, gegen Laugen, Säuren und Cellulasen ausreichend beständig, autoklavierbar, mit Dampf sterilisierbar und durch Reinigungsmittel auch bei Dauergebrauch regenerierbar waren.

- 20 So haben Crossflow-Filtrationen von Maische gezeigt, daß die erfindungsgemäß verwendeten Mikrofiltrationsmembranen aus vernetztem Cellulosehydrat, selbst nach 6-wöchigem Betrieb bei regelmäßigen Regenerierungen mit 1 M Natronlauge mit praktisch der gleichen Leistung zu betreiben waren. Nach der Regenerierung wurden  
25 wieder Flußraten von mehr als 95 % des Anfangswertes erreicht. Die Regenerierungen wurden bei einem Abfall der Flußrate auf 90 % des Ausgangswertes durchgeführt. Ihre Häufigkeit ist bekanntlich von der Modulbauform und Betriebsweise der Crossflow-Filtrationsanlage abhängig.

- 30 Langzeitversuche haben gezeigt, daß die Membranen aus Cellulosehydrat nur eine sehr geringe Abnahme der Filtrationsleistung nach längerer Filtrationszeit zeigen, was vor allem auf die geringe Wechselwirkung des Membranmaterials mit den Inhaltsstoffen des zu filtrierenden Mediums zurückzuführen ist. Der immense Vorteil, den dieser Effekt für die Praxisanwendung darstellt, ergibt sich aus der in der Summe höheren  
35 Leistung an sich, aus weniger Reinigungszyklen, d. h. weniger Stillstandszeiten, aus einer besseren Effizienz der Reinigung und aus einem geringeren Chemikalienverbrauch.

Darüber hinaus eignen sich die vernetzten Ultrafiltrationsmembranen erfindungsgemäß in besonderer Weise für die Aufkonzentrierung von wäßrigen Ölemulsionen. Der Volumsreduktion von Ölemulsionen kommt insofern eine wirtschaftliche Bedeutung zu, als ihre Entsorgung durch Verbrennung umso kostspieliger ist, je niedriger ihr Ölgehalt ist. Sehr gute Ergebnisse bei der Behandlung von neutralen Ölemulsionen, wie sie beispielsweise im Kondensat von Kompressoren anfallen, werden beispielsweise mit Ultrafiltrationsmembranen aus Celluloseacetat erreicht. Diese sind jedoch wegen ihrer Alkaliempfindlichkeit ebensowenig wie unvernetzte Cellulosehydratmembranen bei stark alkalischen Emulsionen einsetzbar, wie sie beispielsweise verbrauchte Entfettungsbäder darstellen. Derartige Entfettungsbäder werden zur Entölung von Metallteilen heute praktisch ausschließlich anstelle der früher üblichen organischen Lösungsmittel eingesetzt.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Ausführungsbeispiele und der Figuren 1 bis 5 näher erläutert. Dabei zeigt

Fig. 1 die Massenzunahme dM (%) von Cellulosehydrat-Mikrofiltrationsmembranen nach Behandlung mit wäßrigen Lösungen von 5-Ethyl-1,3-Diglycidyl-5-Methylhydantoin verschiedener Konzentrationen bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Reaktionszeit,

Fig. 2. die Flächenquellung Q von mit 5-Ethyl-1,3-Diglycidyl-5-Methylhydantoin vernetzten Cellulosehydrat-Mikrofiltrationsmembranen nach einstündiger Behandlung mit 10 % iger wäßriger Natriumhydroxidlösung in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad,

Fig. 3. den Massenverlust MV (%) von mit 5-Ethyl-1,3-Diglycidyl-5-Methylhydantoin vernetzten Cellulosehydrat-Mikrofiltrationsmembranen nach einstündiger Behandlung mit 10 % iger wäßriger Natriumhydroxidlösung in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad,

Fig. 4 die graphische Darstellung der Flußrate von 0,2 µm Mikrofiltrationsmembranen aus vernetztem Cellulosehydrat (VCH) und aus Polyethersulfon (PESU) als Funktion der Filtratmenge und

Fig. 5 die graphische Darstellung der Flußrate von 0,45 µm Mikrofiltrationsmembranen aus vernetztem Cellulosehydrat (VCH) und aus Polyethersulfon (PESU) als Funktion der Anzahl Filtrationszyklen

## Beispiel 1.

Gewogene, unverstärkte handelsübliche Cellulosehydrat-Mikrofiltrationsmembranen der nominellen Porengröße 0.45  $\mu$  (Typ SM 116 06, Fa. Sartorius AG) mit einem Durchmesser von 50 mm wurden in einem Becherglas bei Raumtemperatur zwischen 5 Stunden und 5 Tagen mit einem Überschuß wäßriger Lösungen von 5-Ethyl-1,3-Diglycidyl-5-Methylhydantoin ( $M_v = 254$  Dalton) behandelt. Die Konzentration des Diepoxids wurde im Bereich zwischen 5 und 40 Gew.% variiert, die Lösungen waren einheitlich 0.1 normal in bezug auf Natronlauge. Nach der Vernetzung wurden die Proben mit RO-Wasser gespült, 30 min bei 105°C getrocknet und die Massenzunahme bestimmt. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 dargestellt, wobei auf der Abszisse die Reaktionszeit in h und auf der Ordinate der Massenverlust dM in % aufgetragen sind.

15

## Beispiel 2.

Die gewogenen, nach Beispiel 1 erhaltenen Membranen sowie eine unvernetzte Vergleichsprobe wurden folgendem Test unterzogen: sie wurden im wasserbenetzten Zustand eine Stunde in einer 10 Gew.%igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung von 7 °C gelagert und anschließend zur Bestimmung der Flächenquellung glatt auf eine Glasplatte gelegt und vermessen. Da die Quellung generell anisotrop erfolgt, haben die Membranen im gequollenen Zustand eine elliptische Form. Die Flächenquellung Q in % ergibt sich aus den gemessenen Achsen a und b der Ellipse und dem Durchmesser d der ursprünglich kreisförmigen Membranen nach folgender Beziehung:

25

$$Q = (a \cdot b / d^2 - 1) \cdot 100 \quad (\%)$$

Die Meßergebnisse sind in Fig. 2 graphisch dargestellt, wobei auf der Abszisse der Vernetzungsgrad der jeweiligen Probe, der sich bei dem verwendeten Diepoxid durch Multiplikation der Werte von dM mit dem Faktor 0.0128 ergibt, und auf der Ordinate die Flächenquellung Q aufgetragen ist.

Anschließend wurden die Membranen für 5 min in 2 %ige Essigsäure überführt und bewegt, 5 min in fließendem RO-Wasser gespült, mit Aceton nachgespült und 5 min bei 80°C getrocknet, gewogen und der Massenverlust in bezug auf die vernetzte Ausgangsmembran bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Fig. 3 graphisch dargestellt, wobei auf der Abszisse wieder der Vernetzungsgrad und auf der Ordinate der prozentuale Massenverlust MV bei der Laugenbehandlung aufgetragen ist.

- 5 Die unvernetzte Vergleichsprobe konnte nicht untersucht werden, weil sie bis auf kaum sichtbare Reste verschwunden war.

Beispiel 3.

- 10 Entsprechend den Bedingungen von Beispiel 1 wurde die Vernetzung mit 20 % 5-Ethyl-1,3-Diglycidyl-5-Methylhydantoin in 0.1 n Natriumhydroxid durchgeführt und parallel dazu mit einer Vernetzungsflotte, die zusätzlich 2 % wasserfreies Natriumsulfat enthielt (bei dieser Konzentration ist gerade noch keine merkliche Trübung der Flotte durch ausgesalztes Diepoxid erkennbar). Es wurden die in der Tabelle 1 angegebenen
- 15 Vernetzungsgrade VG festgestellt:

Tabelle 1: Vernetzungsgrade mit und ohne Zusatz von Natriumsulfat

Vernetzungsdauer (h)	VG ohne Natriumsulfat	VG mit Natriumsulfat
24	0.17	0.23
48	0.22	0.32

20

Beispiel 4.

- Eine Cellulosehydrat-Ultrafiltrationsmembran wurde analog Beispiel 3 für eine Dauer von 72 Stunden in Gegenwart von Natriumsulfat vernetzt. Vernetzte und die unvernetzte Membranproben wurden bei 4 bar Prüfdruck in einer statischen Druckzelle
- 25 auf ihre hydraulische Permeabilität P sowie in einer Rührzelle auf ihre mittlere Filtrationsleistung  $D_{\text{Cyt}}$  und mittlere Rückhalterate  $R_{\text{Cyt}}$  bei der Aufkonzentrierung von Cytochrom C (Filtration einer Cytochrom C - Lösung von 1 mg/ml in 0.9 %iger wäßriger Kochsalzlösung bis zu einem Restvolumen von 0.5 ml) geprüft. Folgende in
- der Tabelle 2 dargestellte Ergebnisse wurden erhalten:

30

## 14

Tabelle 2: Hydraulische Permeabilität P, mittlere Filtrationsleistung  $D_{cvt}$  und mittlere Rückhalterate  $R_{cvt}$  bei der Aufkonzentrierung von Cytochrom C an vernetzten und unvernetzten Cellulosehydrat-Ultrafiltrationsmembranen

	P (ml/cm <sup>2</sup> min bar)	$D_{cvt}$ (ml/cm <sup>2</sup> min bar)	$R_{cvt}$ (%)
unvernetzt	0.245	0.098	79.0
vernetzt	0.185	0.088	90.6

5

## Beispiel 5.

- Eine vernetzte Mikrofiltrationsmembran nach Beispiel 1 mit einem Vernetzungsgrad von 0.05, eine vernetzte Ultrafiltrationsmembran nach Beispiel 4, entsprechende  
 10 unvernetzte Vergleichsproben sowie eine handelsübliche Cellulosehydrat -  
 Ultrafiltrationsmembran des Typs YM 30 (Fa. Amicon) wurden 24 h bei  
 Raumtemperatur in einer Cellulaselösung (30 mg/ml Cellulase aus *Trichoderma viride*,  
 1.5 U/mg, Merck Best.Nr. 2324.0010, in 0.05 M Natriumacetat-Puffer pH 5.9)  
 behandelt. Ergebnis: die vernetzten Proben waren vollständig vorhanden, die  
 15 unvernetzten Vergleichsproben verschwunden. Von der Amicon-Membran war nur  
 mehr das Verstärkungsmaterial vorhanden.

## Beispiel 6.

- 20 Eine nach Beispiel 1 hergestellte vernetzte Mikrofiltrationsmembran mit einem  
 Vernetzungsgrad von 0.15, eine nach Beispiel 4 hergestellte vernetzte  
 Ultrafiltrationsmembran sowie eine unvernetzte Mikrofilter-Vergleichsprobe wurden  
 mit pyrogenfreiem Wasser gespült und anschließend in pyrogenfreiem Wasser (1  
 ml/cm<sup>2</sup> Membran) autoklaviert. In der Flüssigkeit (im folgenden Extrakt genannt)  
 25 wurde anschließend unter Verwendung von Concept Pyrogel (Hersteller: Heamachem,  
 St. Louis) in üblicher Weise ein Limulus-Test durchgeführt. Dazu wurde eine  
 Verdünnungsreihe der Extrakte jeweils um den Faktor 10 hergestellt und die Proben  
 nach Herstellervorschrift auf Pyrogene geprüft. Die Empfindlichkeit des Tests wurde  
 mit *E. coli* Standard-Endotoxin ermittelt und für die quantitative Auswertung  
 30 herangezogen. Da bei dem Test die Entstehung echter Pyrogene (Endotoxine)  
 ausgeschlossen ist, entsprechen die erhaltenen Werte denjenigen Mengen an bei der  
 Autoklavierung freigesetzten Pseudopyrogenen, die in ihrer Wirkung auf das  
 verwendete Limulus-Lysat den angegebenen Gehalt an Standard-Endotoxin



entsprechen. Es wurden folgende in der Tabelle 3 wiedergegebenen Werte erhalten (Pseudopyrogengehalt entsprechend pg Standard-Endotoxin/ml):

5 Tabelle 3: Pseudopyrogengehalte in bei Autoklavierung unterschiedlicher Membranen erhaltenen Extrakten, entsprechend pg/ml Standard-Endotoxin aus E.coli.

	unvernetzt	Mikrofilter vernetzt	Ultrafilter vernetzt
1. Autoklavierung	1000-10 000	10-100	10-100
2. Autoklavierung	100-1000	<10	10-100
3. Autoklavierung	100-1000	<10	10-100

10 Beispiel 7.

100 g gemahlenes Malz wird in Wasser suspendiert und 60 Minuten auf 55° C, 45 Minuten auf 65°C und anschließend 15 Minuten auf 75° C unter Rühren im Wasserbad erhitzt. Die so erhaltene Maische wird für jeden Versuch frisch angesetzt und sofort verwendet.

- 15 200 ml suspendierte Maische werden in eine thermostatisierbare mit Magnetrührern ausgerüstete Rührzelle der Sartorius AG (Typ SM 16526) gefüllt und bei 1000 Umdrehungen pro Minute und 0,3 bar Differenzdruck filtriert. Die effektive Filterfläche beträgt 12,5 cm<sup>2</sup>. Das Filtrat wird aufgefangen und seine Masse oder sein Volumen in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Die Filtration wird solange fortgeführt, bis durch  
20 die Aufkonzentrierung der Maische keine vollständige Durchmischung in der Rührzelle mehr stattfindet oder die Flußrate einen bestimmten Wert unterschreitet.

Verglichen werden Membranen aus Polyethersulfon (PESU) und vernetztem Cellulosehydrat (VCH) mit einer mittleren Porengröße von 0.2.µm. Die Filtrationsleistung der Polyethersulfonmembran sinkt schon nach 15 % rel.

- 25 Filtratvolumen auf 46 % des Anfangswertes ab und die Filtration wird abgebrochen, während die VCH Membran eine annähernd konstante Filtrationsleistung aufweist und eine Aufkonzentrierung auf nahezu den Faktor 2 erlaubt.

- Bei der Membran aus vernetztem Cellulosehydrat handelt es sich um eine mit 5-Ethyl-  
30 1,3-Diglycidyl-5-Methylhydantoin bis zu einer Massenzunahme von 10 % vernetzte Cellulosehydratmembran (VG = 0,1). Bei der PESU-Membran handelt es sich um eine unverstärkte hydrophile Membran der Firma Sartorius AG mit der Typenbezeichnung SM 15107.

Tabelle 4: Flußraten als Funktion des Filtratvolumens bei der statischen Filtration von Maische an 0,2 µm Mikrofiltrations-Membranen aus Polyethersulfon (PESU) und vernetztem Cellulosehydrat (VCH)

5

Relative Filtratmenge [%]	Flußrate [kg/h*m <sup>2</sup> ]	
	PESU 0,2 µm	VCH 0,2 µm
3,5	35	45
4,5		
5	25	
7	20	48
9,5		
11,5	17	41
14,5		
16	15	45
20		41

Beispiel 8.

- 10 Maische, hergestellt wie in Beispiel 7 wird in der in Beispiel 7 beschriebenen Art und Weise zur Filtration benutzt.

Nach der Filtration wird die Maische entfernt und die Membran in der Rührzelle mit Wasser unter Rühren 10 Minuten bei 70° C behandelt, nochmals mit Wasser gespült und die Filtration mit frischer Maische wie in Beispiel 7 fortgesetzt. Bei jeder Filtration

- 15 wird die mittlere Filtrationsgeschwindigkeit ermittelt.  
Verglichen werden eine Polysulfonmembran (PESU) und eine Membran aus vernetztem Cellulosehydrat (VCH) jeweils mit einer mittleren Porengröße von 0,45 µm. Es zeigt sich, daß die Filtrationsleistung der Polyethersulfonmembran mit jedem Zyklus stark abnimmt und auch durch eine Reinigung mit NaOH (10 min, 70°C) nur unwesentlich
- 20 ansteigt, während die VCH Membran nur einen geringfügigen Abfall der Leistung zeigt. Nach einer Reinigung mit NaOH wird der Anfangswert wieder erreicht.

- Bei der Membran aus vernetztem Cellulosehydrat handelt es sich um eine mit 5-Ethyl-1,3-Diglycidyl-5-Methylhydantoin bis zu einer Massenzunahme von 15 % vernetzte
- 25 Cellulosehydratmembran (VG = 0,2). Bei der PESU-Membran handelt es sich um eine vliesverstärkte, mit verseiftem Polyvinylacetat nachbehandelte hydrophile Membran der Firma Sartorius AG mit der Typenbezeichnung SM 15506 ZN 581 R3.

In der Tabelle 5 und in Fig. 5 sind die erhaltenen Daten dargestellt.

Tabelle 5: Flußraten als Funktion der Anzahl Filtrationszyklen bei der Filtration von Maische an 0,45 µm Mikrofiltrationsmembranen aus Polyethersulfon (PESU) und vernetztem Cellulosehydrat (VCH) in der Rührzelle

5

Anzahl der Zyklen	Flußrate [l/h*m <sup>2</sup> ]	
	VCH 0,45 µm	PESU 0,45 µm
1	55	47
2	40	41
3	39	33
4	37	26
5	36	23
6	38	17
7	35	12
8	35	13
9	34	
10	35	
11 (nach NaOH-Reinigung)	40	

#### 10 Beispiel 9.

Eine vernetzte Ultrafiltrationsmembran nach Beispiel 4 wurde zur Aufkonzentrierung des Öls in einem erschöpften Entfettungsbad von pH 14 benutzt. Die Filtration wurde in einer Rührzelle bei 4 bar und Raumtemperatur durchgeführt. Die Filtrationsleistung betrug zu Beginn 30 l/m<sup>2</sup> h und sank bei Erreichen eines Konzentrierungsfaktors von 10 auf 5 l/m<sup>2</sup> h. Die Membranoberfläche ließ sich unter fließendem Wasser vollständig von Ölresten reinigen. Anschließend wurde die Membrane 35 Tage in dem alkalischen Entfettungsbad gelagert und der Filtrationsversuch wiederholt. Die Filtrationsleistung betrug in diesem Fall 29 l/m<sup>2</sup> h.

20

Die in der Erfindungsbeschreibung verwendeten prozentualen Angaben sind Gewichts-%-Angaben, sofern im Text nichts anderes ausgeführt ist.

25

**Patentansprüche**

- 5 1. Hydrophile, poröse Membranen aus vernetztem Cellulosehydrat,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Membranen  
mit Diepoxiden einer Wasserlöslichkeit von wenigstens 0.2 mol/l vernetzt sind,  
einen Vernetzungsgrad von 0.06 bis 0.4 haben,  
eine Hydrophilie besitzen, die nicht geringer ist als die Hydrophilie der  
10 Ausgangsmembranen aus Cellulosehydrat und  
einen Massenverlust von weniger als 10 % nach einstündiger Behandlung mit 10  
%iger Natronlauge bei 7°C aufweisen.
- 15 2. Membranen nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Membranen  
einen Vernetzungsgrad von 0.12 bis 0.25 haben und  
einen Massenverlust von weniger als 5 % nach einstündiger Behandlung mit 10 %iger  
20 Natronlauge bei 7°C aufweisen.
3. Membranen nach den Ansprüchen 1 und 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Membranen  
mit 5-Ethyl-1,3-Diglycidyl-5-Methylhydantoin vernetzt sind.  
25
4. Membranen nach den Ansprüchen 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Membranen  
unverstärkte und verstärkte Ultrafiltrations- und Mikrofiltrationsmembranen sind.  
30
5. Verfahren zur Herstellung hydrophiler, poröser Membranen aus vernetztem  
Cellulosehydrat gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, in dem Ultrafiltrations- und  
Mikrofiltrationsmembranen aus Cellulosehydrat in einer wässrigen alkalischen  
35 Vernetzungsflotte mit einem Vernetzer in Kontakt gebracht werden ,  
dadurch gekennzeichnet, daß

als Vernetzungsflotte eine 0.2 bis 2, vorzugsweise eine 0.28 bis 0.8 molare Lösung eines Diepoxids verwendet wird, die eine starke Lauge in einer Konzentration von 0.05 bis 0.3 Äquivalente/l enthält und die Reaktionstemperatur zwischen 0 und 50°C beträgt.

5

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ultrafiltrations- und Mikrofiltrationsmembranen aus Cellulosehydrat in Rollenform mit der Vernetzungsflotte in Kontakt gebracht werden.

10

7. Verfahren zur Herstellung hydrophiler, poröser Membran aus vernetztem Cellulosehydrat gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, in dem Mikrofiltrationsmembranen aus Cellulosehydrat mit einer den Vernetzter enthaltenden wässrigen alkalischen Vernetzungsflotte in Kontakt gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranen mit der Vernetzungsflotte imprägniert werden und zwischen 30 Sekunden und 10 Minuten auf eine Temperatur zwischen 80 und 150°C, vorzugsweise zwischen 100 und 120°C erhitzt werden, wobei als Vernetzungsflotte eine 0.2 bis 2, vorzugsweise eine 0.28 bis 0.8 molare Lösung eines Diepoxids verwendet wird, die eine starke Lauge in einer Konzentration von 0.05 bis 0.3 Äquivalente/l enthält.

15

20

8. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernetzungsflotte zusätzlich ein anorganisches Neutralsalz, vorzugsweise Natriumsulfat enthält bis zu einer Konzentration, bei der eine Trübung der Vernetzungsflotte einsetzt.

25

9. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranen mit einer Vernetzungsflotte in Kontakt gebracht werden, die 5-Ethyl-1,3-Diglycidyl-5-Methylhydantoin als Diepoxid enthält.

30

35

10. Verwendung der Membranen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur Filtration wässriger proteinhaltiger Lösungen.
- 5 11. Verwendung der Membranen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur Filtration wässriger Medien und Getränke biologischen und biotechnologischen Ursprungs.
12. Verwendung der Mikrofiltrationsmembranen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4  
10 und 11 für die Filtration von Maische, Bier und Wein, wobei die Membranen vorzugsweise einen Porengrößenbereich zwischen 0,1 und 0,8  $\mu\text{m}$  aufweisen.
- 13 Verwendung der Ultrafiltrationsmembranen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur  
15 Filtration von Öl/Wasser-Gemischen.
14. Verwendung der Membranen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 und 10 bis 13 zur Crossflow-Filtration.

1 / 4

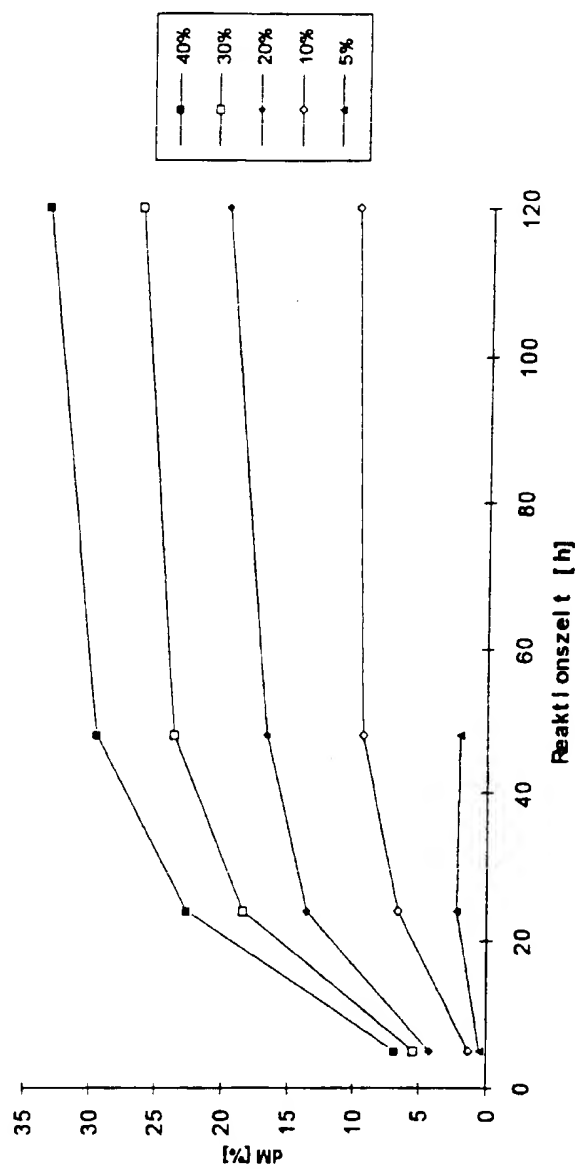


Fig. 1

2/4

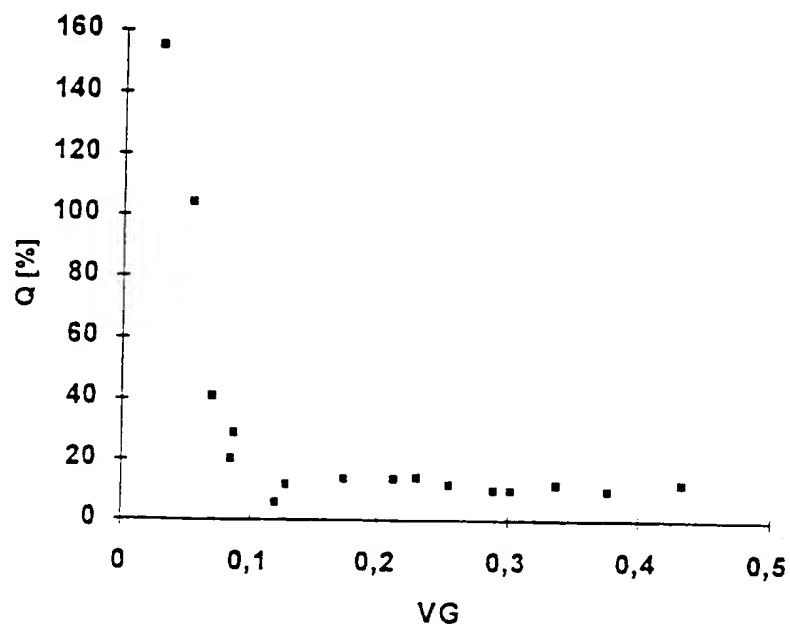


Fig. 2

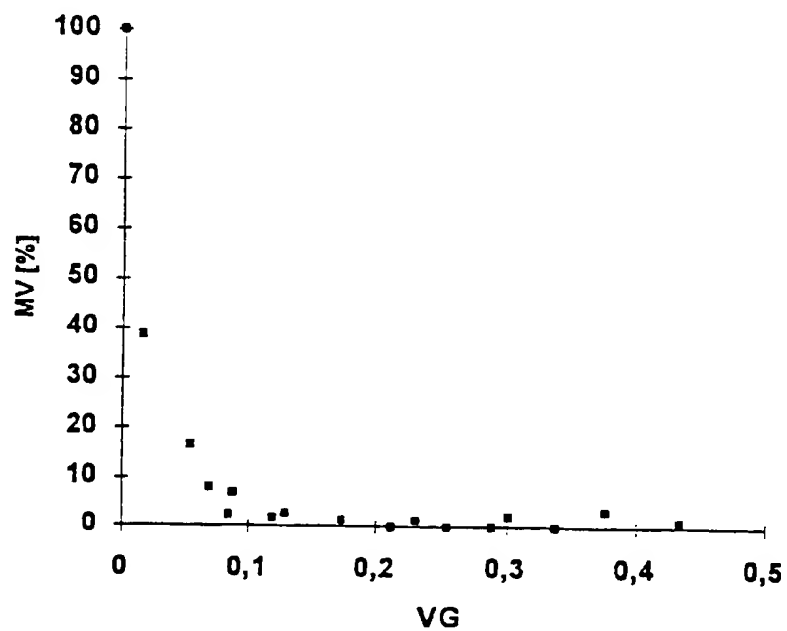


Fig. 3



3 / 4

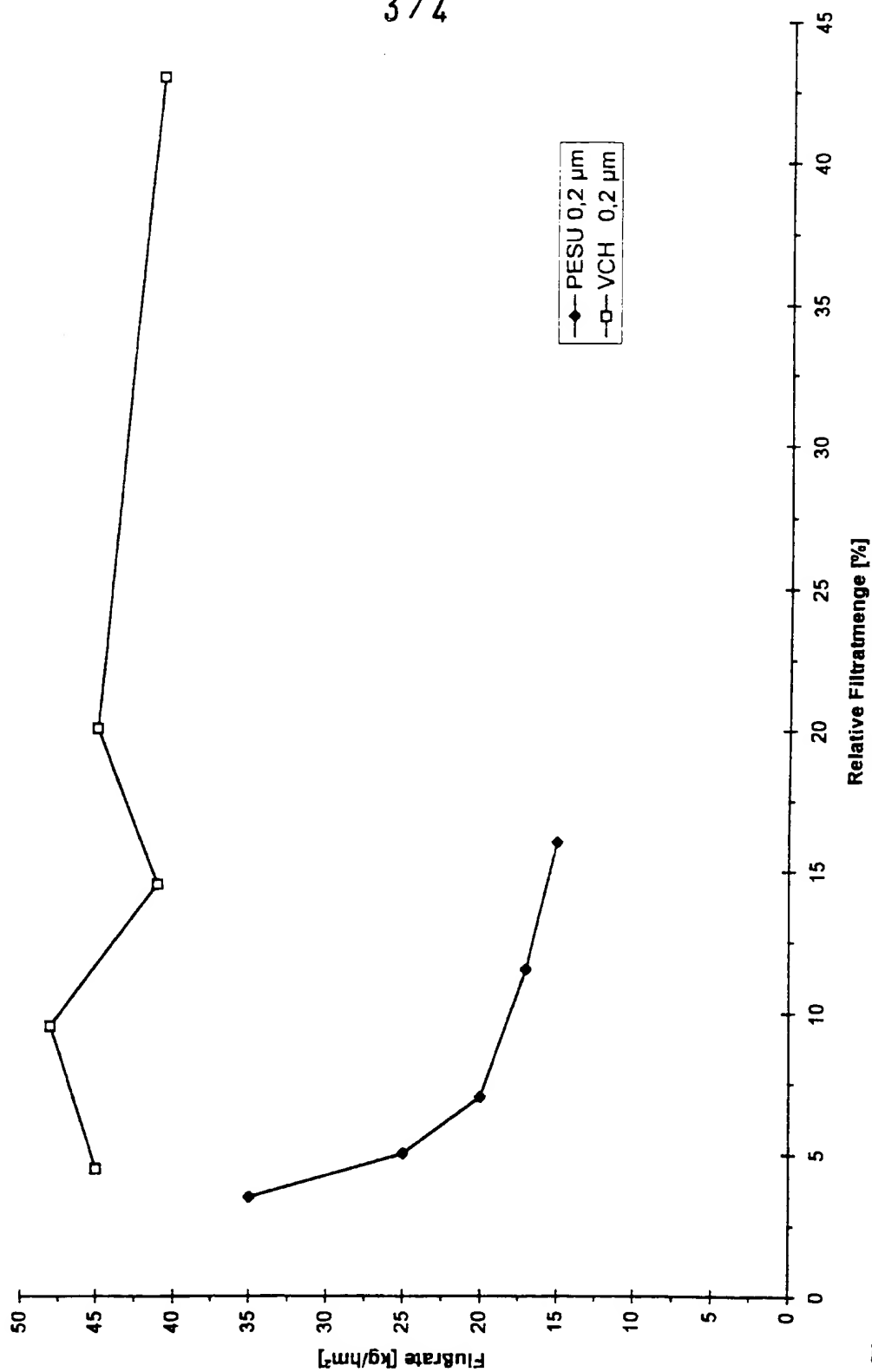


Fig. 4

4 / 4

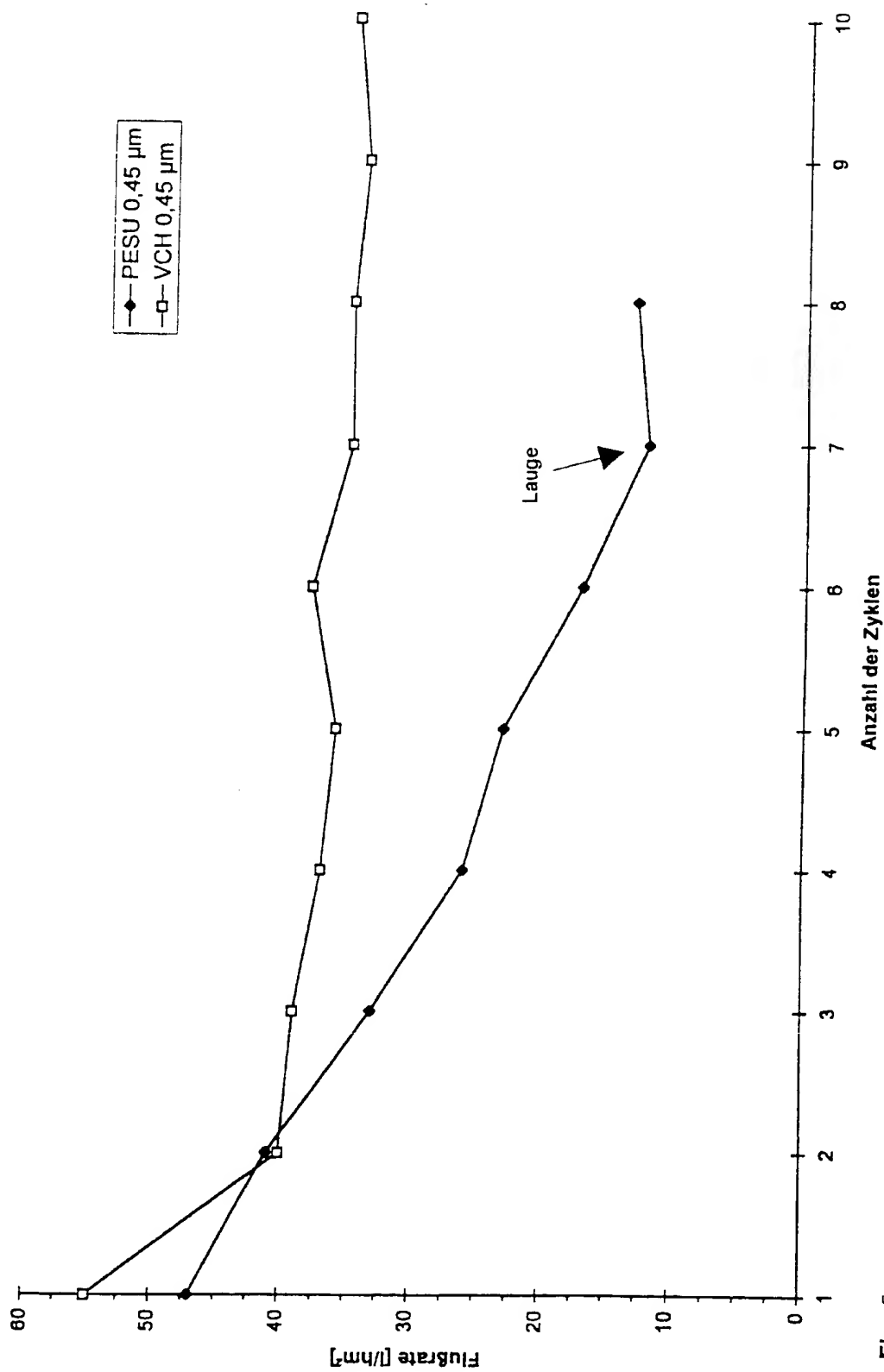


Fig. 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte:      nal Application No

PCT/EP 95/02009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6    B01D71/10    C08B15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6    B01D    C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US-A-3 428 584 (R. L. RILEY) 18 February 1969 in particular column 4, line 46 ---	1
A	EP-A-0 145 127 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING CO.) 19 June 1985 cited in the application see the whole document ---	1
A	GB-A-757 386 (FOTHERGILL AND HARVEY LTD.) 14 March 1953 see the whole document ---	1
A	US-A-4 175 183 (J. S. AYERS) 20 November 1979 in particular column 4, lines 41-69 ---	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 August 1995

Date of mailing of the international search report

24 - 08 - 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Devisme, F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 95/02009

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US-A-4 459 392 (Y. ARAI ET AL.) 10 July 1984 see the whole document ---	3
A	US-A-3 091 617 (W. A. BURRIS) 28 May 1963 in particular column 1, lines 22-43 -----	3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/02009

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3428584	18-02-69	NONE	
EP-A-145127	19-06-85	JP-A- 60129105 US-A- 4853129	10-07-85 01-08-89
GB-A-757386		NONE	
US-A-4175183	20-11-79	NONE	
US-A-4459392	10-07-84	JP-A- 59157118	06-09-84
US-A-3091617	28-05-63	BE-A- 614586 BE-A- 614590 BE-A- 615320 BE-A- 615426 FR-A- 1316792 FR-A- 1317893 FR-A- 1320260 FR-A- 1324983 NL-A- 275422 NL-A- 275872 NL-A- 276154 US-A- 3079279 US-A- 3185539	26-04-63 08-05-63 29-05-63 24-07-63      26-02-63 25-05-65

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 95/02009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 B01D71/10 C08B15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 B01D C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US-A-3 428 584 (R. L. RILEY) 18. Februar 1969 INSBESONDERE SPALTE 4, ZEILE 46 ---	1
A	EP-A-0 145 127 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING CO.) 19. Juni 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
A	GB-A-757 386 (FOTHERGILL AND HARVEY LTD.) 14. März 1953 siehe das ganze Dokument ---	1
A	US-A-4 175 183 (J. S. AYERS) 20. November 1979 INSBESONDERE SPALTE 4, ZEILE 41-69 ---	1
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\* A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\* E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\* L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\* O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\* P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* &\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. August 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24-08-1995

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Devisme, F

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02009

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US-A-4 459 392 (Y. ARAI ET AL.) 10.Juli 1984 siehe das ganze Dokument ---	3
A	US-A-3 091 617 (W. A. BURRIS) 28.Mai 1963 INSBESONDERE SPALTE 1, ZEILE 22-43 -----	3

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3428584	18-02-69	KEINE	
EP-A-145127	19-06-85	JP-A- 60129105	10-07-85
		US-A- 4853129	01-08-89
GB-A-757386		KEINE	
US-A-4175183	20-11-79	KEINE	
US-A-4459392	10-07-84	JP-A- 59157118	06-09-84
US-A-3091617	28-05-63	BE-A- 614586	
		BE-A- 614590	
		BE-A- 615320	
		BE-A- 615426	
		FR-A- 1316792	26-04-63
		FR-A- 1317893	08-05-63
		FR-A- 1320260	29-05-63
		FR-A- 1324983	24-07-63
		NL-A- 275422	
		NL-A- 275872	
		NL-A- 276154	
		US-A- 3079279	26-02-63
		US-A- 3185539	25-05-65